

**Aciditätsmessungen starker Säuren
mit Hilfe organisch-chemischer Reaktionen**

Kaspar Bott

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555208_0088

Aciditätsmessungen starker Säuren
mit Hilfe organisch-chemischer Reaktionen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Kaspar Bott

aus
Gladbeck i. Westf.

März 1962



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages

2. Prof. Dr. R. Hüisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 5. 62

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München im Januar 1959 begonnen und im September 1961 beendet.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages, möchte ich für die vielen Anregungen und sein stets gezeigtes Interesse bei der Durchführung meiner Untersuchungen recht herzlich danken.

Weiterhin gilt mein Dank den Herren

Prof. Dr. R. Huisgen, Prof. Dr. G.M. Schwab, Prof. Dr. H. Stetter und Prof. Dr. E.O. Fischer

für meine durch den chemischen Unterricht geförderte Ausbildung.

An dieser Stelle sei auch dem Kuratorium des "Fonds der Chemie" für die freundliche Gewährung einer Studienbeihilfe gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINFÜHRUNG	1
THEORETISCHER TEIL	
A. Versuch zur Aciditätsmessung mit Hilfe der Dreikohlenstoff- tautomerie	3
I. Allgemeines	3
II. Synthetische Versuche	4
1. Versuch zur Synthese von optisch aktivem 1.3-Diphenyl- 3-chlor-propen	4
2. Versuch zur Synthese von optisch aktivem 1.3-Diphenyl- penten-(1)	5
3. Synthese von optisch aktivem 3-Phenyl-inden	7
III. Die Dreikohlenstofftautomerie zwischen dem 1-Phenyl-inden und 3-Phenyl-inden	9
IV. Zusammenfassung	11
B. Aufbau säurestabiler aliphatischer Diazoverbindungen	12
I. Allgemeines	12
II. Synthetische Versuche	13
1. Derivate des Diazocyclopentadiens	13
2. Diazosulfonylverbindungen	14
C. Aciditätsmessungen	14
I. Allgemeines	14
II. Die Basizitätsreihe der Diazoverbindungen	15
III. Messung von Aciditätsunterschieden starker Säuren	17
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	19

EXPERIMENTELLER TEIL

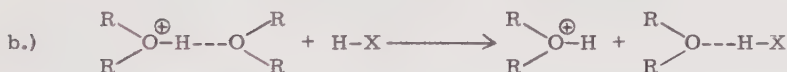
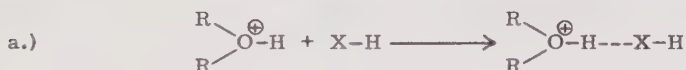
A. Versuche zur Aciditätsmessung mit Hilfe der Dreikohlenstoff-tautomerie	21
I. Olefinsynthesen	21
1. Reduktion von Phenyl-chloressigsäurechlorid	21
2. 1.3-Diphenyl-pentan-ol-(1)	21
3. β -Phenyl-valerophenon-oxim	22
4. 1.3-Diphenyl-pentylamin	22
5. Desaminierung des 1.3-Diphenyl-pentylamins	22
6. Dehydratisierung von 1.3-Diphenyl-pentan-ol-(1)	23
7. Racemisches γ -Phenyl-indanol	24
8. Racemisches 3-Phenyl-inden	24
9. Racemisches β -Phenyl-indanon-oxim	25
10. Racemisches γ -Phenyl-indamin	25
11. Desaminierung von γ -Phenyl-indamin	25
II. Racematspaltungen	26
12. Verbesserung der Darstellung von (-)-Mandelsäure-methylester	26
13. Zur Darstellung von 1-Menthylkohlenensäurehydrazid	26
14. Versuch zur Spaltung von β -Phenyl-valerophenon in optische Antipoden mit (-)-Mandelsäurehydrazid	27
15. 1-Menthyl-kohlenensäurehydrazon des β -Phenyl-valerophenons	27
16. β -Phenyl-indanon-1-menthylkohlenensäurehydrazon	28
17. Spaltung des γ -Phenyl-indamins in optische Isomere ...	29
18. Gewinnung und Racemattrennung von β -Phenyl-indanon-(-)-mandelsäurehydrazon	30
19. Optisch aktives β -Phenyl-indanon	31
20. Optisch aktives 3-Phenyl-inden	31
III. Isomerisierungsversuche	32
21. Basenkatalysierte Umlagerung von 3-Phenyl-inden in 1-Phenyl-inden	32
22. Zur Darstellung von 1-Phenyl-inden	32
23. Herstellung von Lösungen der Perchlorsäure in organischen Solventien	32

	Seite
24. Einwirkung von Perchlorsäure auf optisch aktives 3-Phenyl-inden	33
25. Versuch zur säurekatalysierten Isomerisierung von 1-Phenyl-inden und racemischem 3-Phenyl-inden	33
B. Synthese der Diazoverbindungen	34
1. Tetraphenyl-diazocyclopentadien	34
2. Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon	34
3. Tetrachlor-diazocyclopentadien	35
4. Bis-phenylsulfonyl-diazomethan	35
5. Diazomethionsäure-bis-äthylanilid	35
C. Aciditätsmessungen	36
1. Beschreibung der Meßapparatur	36
2. Meßergebnisse	37
LITERATURVERZEICHNIS	39

EINFÜHRUNG

Im Rahmen der Arbeiten von F. KLAGES und Mitarbeitern über nichttertiäre Oxoniumsalze wäre es von großem Interesse, über die Acidität dieser Verbindungen genaue Aussagen machen zu können, da deren Eigenschaften weitgehend von dieser bestimmt werden. Es gibt zwei Methoden zur Bestimmung der Protonenaktivität starker Säuren, die Messung von Säure-Basengleichgewichten in sehr schwach basischen Lösungsmitteln und die zeitliche Verfolgung einer chemischen Reaktion, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Aufnahme eines Protons besteht.

Die erste der beiden Möglichkeiten, die hauptsächlich von L.P. HAMMETT (Lit. 1) und seiner Schule erschlossen wurde, ist für unsere Aufgabe ungeeignet, denn sie erfordert im allgemeinen ein Arbeiten in Medien (Eisessig oder Schwefelsäure-Wasser Gemische), deren Moleküle mit den zu messenden Oxonium-Kationensäuren zusätzlich Wasserstoffbrücken ausbilden (Beisp. a) oder bereits vorhandene wieder zerschlagen (Beisp. b):



Die in den zwei angeführten Beispielen zum Ausdruck kommende Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen ist nicht ohne Einfluß auf die Protonenaktivität der Oniumverbindungen und wird vermutlich im ersten Fall mit einer Herabsetzung, im zweiten Fall mit einer Erhöhung der Acidität verbunden sein. Derartige Störungen der Aciditätsbestimmung von nicht-tertiären Oxoniumsalzen kann man bei der kinetischen Methode weitgehend ausschalten, weil hier die Verwendung von Lösungsmitteln (z.B. der Halogenalkane) möglich ist, die keine Änderung der Säurestärke durch Wasserstoffbrückeneffekte verursachen.

Wir wählten deshalb zunächst zur Lösung unseres Problems die durch Säurekatalyse bewirkte Isomerisierung von Olefinen im Sinne der Dreikohlenstofftautomerie. Es galt also nach einem ungesättigten Kohlenwasserstoff Ausschau zu halten, bei dem das Ausmaß der Isomerisierung in Abhängigkeit von der Zeit gut zu beobachten war. Diese Voraussetzung erfüllt beispielsweise ein optisch aktives Olefin mit einem allylständigen asymmetrischen Kohlenstoffatom, weil dann die Doppelbindungsverschiebung mit einer Racemisierung verbunden ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Protonenaktivität von Oxoniumsalzen in indifferenten Medien zu messen, sahen wir in der Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen (Lit. 2, 3, 4). Die Zersetzungsgeschwindigkeit läßt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Acidität der jeweils verwandten Säure erwarten. Der zeitliche Verlauf sollte sich bequem an der Stickstoff-Freisetzung verfolgen lassen.

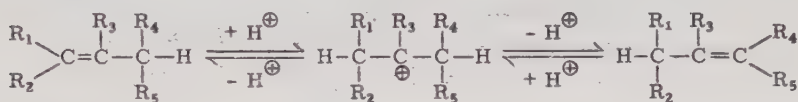
Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, ob die zwei genannten Reaktionen eine Aciditätsmessung starker Säuren gestatten.

THEORETISCHER TEIL

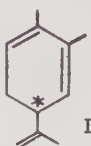
A. Versuch zur Aciditätsmessung mit Hilfe der Dreikohlenstofftautomerie

I. Allgemeines

Die protonenkatalysierte Isomerisierung eines Olefins verläuft über ein Carboniumion als Zwischenstufe und wird durch die beiden folgenden Gleichgewichtsbeziehungen wiedergegeben:



Erste derartige Versuche wurden bereits von F. KLAGES und R. GLASER (Lit. 5) mit 2-Methyl-menthatrien (I) und p-Menthen-(3) (II) als Testsubstanzen durchgeführt.



Hier sollte in Gegenwart starker Säuren eine Verschiebung der Doppelbindung unter Aufhebung des jeweilig vorhandenen Asymmetriezentrums stattfinden. Die Reaktionen verliefen aber bei der Einwirkung der stark sauren Oxoniumsalze nicht einheitlich und führten teilweise zu farbigen Verharzungsprodukten. Der Drehwert ging nicht wie erwartet auf null zurück, so daß aus der Drehwertsabnahme keine einfachen Rückschlüsse auf die Racemisierungsgeschwindigkeit und damit auf die Acidität der Oxoniumsalze möglich waren.

Das Mißlingen der Versuche ist zurückzuführen auf eine eingetretene Polymerisation und auf die Wanderung der Doppelbindung in einer anderen Richtung. Um diese beiden Nebenreaktionen, die ebenfalls über ein Carboniumion

als Zwischenstoff verlaufen, weitgehend auszuschließen, sollte das zu synthetisierende Alken folgende Eigenschaften aufweisen:

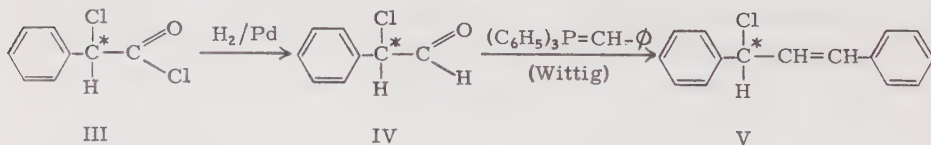
1. Die im Rahmen der Dreikohlenstofftautomerie wandernde Doppelbindung sollte nicht endständig sein, damit Polymerisationen vermieden werden.
2. Durch Besetzung der Enden des Dreikohlenstoffsystems mit Benzolkernen sollte neben einer Erhöhung der Kristallisationsneigung der Verbindung vor allem angestrebt werden, daß die Doppelbindung nur in einer einzigen Richtung wandern kann und daß bereits der erste Schritt dieser Wanderung mit einer Racemisierung verbunden ist. Eventuelle Sekundärreaktionen hätten dann auf die Racemisierungsgeschwindigkeit keinen Einfluß mehr.

II. Synthetische Versuche

1. Versuch zur Synthese von optisch aktivem 1,3-Diphenyl-3-chlor-propen

Eine Vereinigung dieser Forderungen schien uns bei der Verbindung V gegeben zu sein.

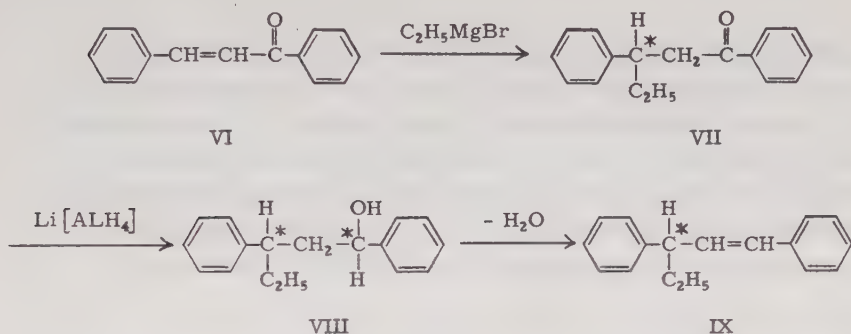
Als Ausgangssubstanz für die Darstellung des Olefins bot sich das Phenylchloroessigsäurechlorid (III) an, das man nach P. WALDEN (Lit. 6) aus 1-Mandelsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid direkt in Form des reinen rechts drehenden Antipoden gewinnen kann; die Synthese der bereits optisch aktiven Verbindung V im Sinne der folgenden Gleichungen sollte keine Schwierigkeiten bereiten:



Im Verlauf der ROSENMUND-Reduktion wurde jedoch neben dem Cl-Atom der Säurechloridgruppe auch gleichzeitig das benzylständige Halogen durch Wasserstoff ersetzt. Eine Darstellung des aktiven Alkens V nach dem oben angeführten Syntheseplan kam also nicht mehr in Frage.

2. Versuche zur Synthese des optisch aktiven 1.3-Diphenyl-penten-(1)

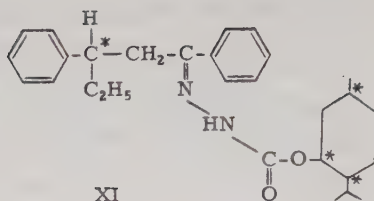
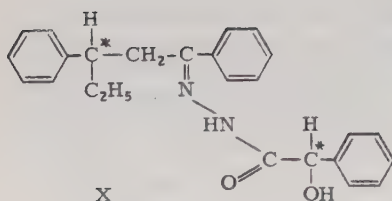
Auch das 1.3-Diphenyl-penten-(1) (IX) genügt den auf Seite 4 aufgestellten Forderungen. Hier schien eine Synthese aus dem β -Phenyl-valerophenon (VII), das seinerseits nach M. ALBESCO (Lit. 7) vom Chalkon VI aus leicht zugänglich ist, auf folgendem Wege möglich:



Für die beim letzten Schritt erfolgende Wasserabspaltung zum ungesättigten Kohlenwasserstoff kommen nur Reaktionen in Frage, die eine nachträgliche Isomerisierung durch Verschiebung der Doppelbindung weitgehend ausschließen. Erfahrungsgemäß ist dies bei der Xanthogenat-Methode von TSCHUGAEFF (Lit. 8, 9) der Fall. Aber auch bei der Destillation über Kaliumbisulfat scheint nach den Angaben von C.S. RONDESTVEDT (Lit. 10) keine Wanderung der Doppelbindung einzutreten. Von uns wurden beide Methoden durchgeführt, jedoch entstand nur nach dem letzteren Verfahren ein analysenreines Produkt.

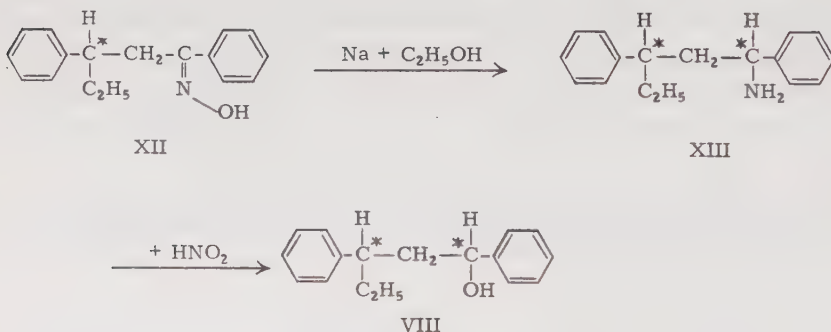
Nun galt es, auf einer Zwischenstufe des angeführten Syntheseweges eine Racematspaltung vorzunehmen, um als Endprodukt ein optisch aktives Alken zu erhalten.

Hierfür schien das Keton VII mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom am besten geeignet zu sein. Es wurde mit aktiven Säurehydraziden in die entsprechenden Hydrazone überführt. Wir verwandten dazu (-)-Mandelsäurehydrazid und 1-Menthyl-kohlensäurehydrazid.



Es erwies sich jedoch als unmöglich, das (-)-Mandelsäurehydrazon X in kristallisierter Form zu erhalten. Die fraktionierte Kristallisation des 1-Menthyl-kohlensäurehydrazons XI führte zu keiner Trennung in die Diastereomeren. Auch bei sehr verlustreichem Arbeiten wurde sowohl in Alkohol als auch in Essigester keine wesentliche Änderung des Schmelzpunktes und des Drehwertes beobachtet. Desgleichen entstand bei der Spaltung des Hydrazons immer nur das eingesetzte racemische Keton zurück.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, das Keton VII über das Oxim XII in das Amin XIII überzuführen, das in Form seiner Salze mit optisch aktiven Säuren in Antipoden spaltbar und anschließend durch Desaminierung mit salpetriger Säure in den oben bereits formulierten Alkohol VIII überführbar sein sollte.

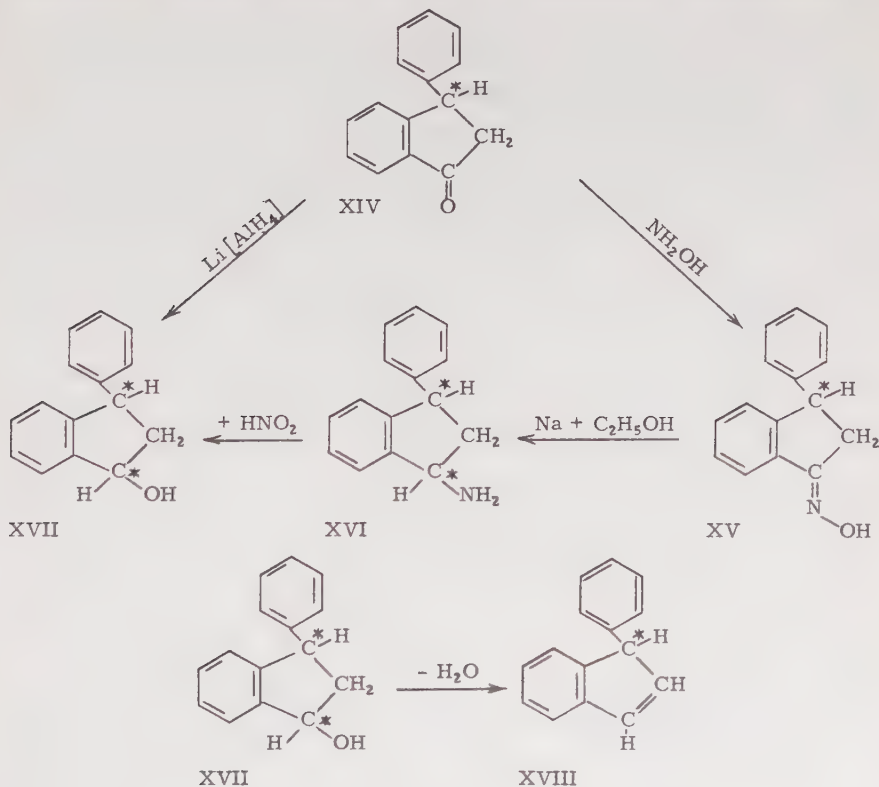


Dieser Versuch, zum aktiven Olefin zu gelangen, scheiterte jedoch daran, daß das Amin XIII, welches in Form eines Gemisches zweier diastereomerer Antipodenpaare vorliegt, weder mit d-Camphersäure noch mit d-Camphersulfosäure kristallisierte Salze bildet. Damit fiel die Möglichkeit der Racemat-trennung fort.

Wegen dieser experimentellen Schwierigkeiten wurden keine weiteren Anstrengungen unternommen, zum aktiven Kohlenwasserstoff IX zu kommen. Statt dessen erschien es aussichtsreicher, die Dreikohlenstoffkette in ein Ringsystem einzubauen, d.h. mit entsprechenden Indan- bzw. Indenderivaten zu arbeiten, die eine größere Kristallisationstendenz erwarten lassen.

3. Synthese von optisch aktivem 3-Phenyl-inden

Auf Grund der vorausgehenden Überlegungen wurde 3-Phenyl-inden (XVIII) ausgewählt, das in der gewünschten Weise ein allylständiges asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Die Synthese selbst nahm ihren Ausgang vom β -Phenyl-indanon (XIV), aus dem das γ -Phenyl-indanol (XVII) auf zwei Wegen, durch direkte Reduktion mit Lithiumalanat oder über das Oxim XV und das Amin XVI gewonnen werden konnte. Die Dehydratisierung erfolgte nach dem Verfahren von RONDESTVEDT (Lit. 10) mit Kaliumbisulfat.



Für die Racemattrennung kamen von den verschiedenen Zwischenprodukten in Betracht:

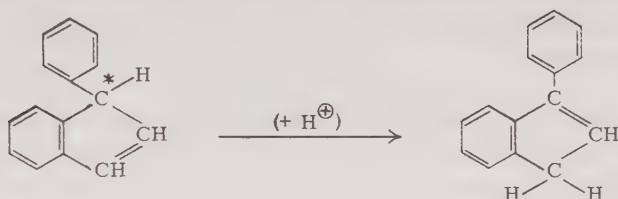
1. das Keton XIV, über ein optisch aktives Säurehydrazon,
2. der Alkohol XVII, über das Alkaloidsalz eines Dicarbonsäurehalbesters, oder schließlich
3. das Amin XVI, über ein Salz mit einer optisch aktiven Säure.

Die Spaltung des Amins mit d-Camphersäure erwies sich zwar als möglich, war aber wegen des Vorhandenseins von zwei Asymmetriezentren und des dadurch bedingten Vorliegens eines Gemisches von vier Stereoisomeren relativ umständlich und führte in 28 % Ausbeute (berechnet unter Voraussetzung einer Gleichverteilung der beiden Spiegelbildisomerenpaare im Ausgangsamin) zu einem reinen optisch aktiven Amin.

Da auch bei der Racematspaltung des Carbinols XVII mit dieser Schwierigkeit zu rechnen war, beschränkten wir uns im folgenden auf die Trennung des Ketons XIV, das nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt. Es ließ sich in Form des (-)-Mandelsäurehydrazons leicht in die optischen Antipoden zerlegen. Auch die Rückspaltung des Hydrazons zum Keton XIV bereitete bei Verwendung von Brenztraubensäure keine wesentlichen Schwierigkeiten. Die Überführung des optisch aktiven Ketons in das optisch aktive Inden XVIII über den Alkohol XVII ließ sich ohne Racemisierung durchführen und ergab eine Substanz, die zwar um 26° höher schmolz als das oben beschriebene Racemat, aber hinsichtlich der untersuchten skalaren Eigenschaften (Elementaranalyse und Absorptionsspektrum, vgl. Abb. 1 a) mit ihm übereinstimmte.

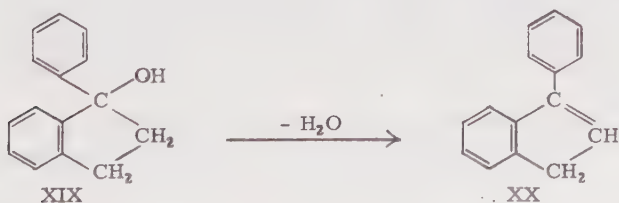
III. Die Dreikohlenstoffautomerie zwischen 1-Phenyl-inden und 3-Phenyl-inden

Nachdem in dem oben synthetisierten optisch aktiven 3-Phenyl-inden eine Substanz der geforderten Konstitution vorlag, wurde untersucht, inwieweit sie zu einer durch Säure katalysierten Doppelbindungsverschiebung befähigt ist, die im Sinne folgender Gleichung zwangsläufig mit einer Racemisierung einhergeht:



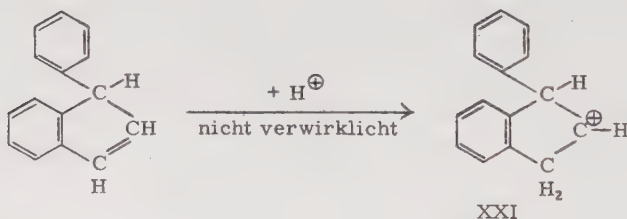
Dazu ließen wir auf den aktiven Kohlenwasserstoff eine Lösung von Perchlorsäure in Äthylbromid einwirken. Hierbei wurde selbst nach eintägiger Behandlung mit einer so stark aciden Verbindung wie Perchlorsäure, deren Protonenaktivität in dem sehr schwach basischen Lösungsmittel nur unwesentlich vermindert ist, keine Drehwertsabnahme beobachtet. Es kann also keine Wanderung der Doppelbindung eingetreten sein.

Das Mißlingen des Racemisierungsversuchs war für uns der Anlaß, die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Dreikohlenstoffautomerie zwischen dem 1-Phenyl-inden (XX) und dem 3-Phenyl-inden (XVIII) genauer zu untersuchen. Das schon bekannte 1-Phenyl-inden (XX) wurde analog dem 3-Phenyl-inden (XVIII) aus dem Alkohol XIX durch Destillation über Kaliumbisulfat hergestellt.



Zur Erleichterung der Identifizierung wurden die UV-Absorptionsspektren beider Kohlenwasserstoffe aufgenommen. Zunächst galt es die Frage zu klären, ob eventuell eine säurekatalysierte Wanderung der Doppelbindung nur in Richtung auf XVIII abläuft. Die nähere Untersuchung dieses Problems ergab, daß bei der Einwirkung von Perchlorsäure in Äther und in Äthylbromid selbst nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur keines der beiden Olefine anhand der UV-Spektren (s. Abb. 1 a und b) eine auch nur teilweise eingetretene Isomerisierung erkennen läßt. Wie die Darstellung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Destillation über Kaliumbisulfat bei 180-200°C zeigt, tritt weiterhin auch bei erhöhter Temperatur keine wesentliche Säurekatalyse der Dreikohlenstofftautomerie in Erscheinung. Damit erwies sich unsere Substanz als weitgehend gegen Säuren stabil.

Dieses zunächst unerwartete Ergebnis findet eine befriedigende Erklärung in der Tatsache, daß die säurekatalysierte Wanderung der olefinischen Doppelbindung primär auf der Anlagerung eines Protons an das C-Atom 1 des Indenringsystems zu dem Carboniumion XXI beruht. Die Aktivität dieses Kohlenstoffatoms für elektrophile Reaktionen wird aber durch die Fesselung des π -Elektronenpaares bei der Mesomerie mit dem Benzolkern stark herabgesetzt ¹:



Im Gegensatz zur Säurekatalyse beobachten wir eine Alkalikatalyse des Isomerisierungsvorgangs. Und zwar gelang es, den Kohlenwasserstoff XVIII durch zweistündiges Kochen mit n/10 Natriumäthylatlösung ziemlich vollständig in den Kohlenwasserstoff XX umzulagern, der sich somit als der energieärmere erweist (die olefinische Doppelbindung steht mit zwei Benzolkernen in Konjugation).

1) Die nicht zur Isomerisierung führende Protonenaddition am C-Atom 2 ist wegen der Bildung des stabilen Benzylcarbonium-Ions bevorzugt.

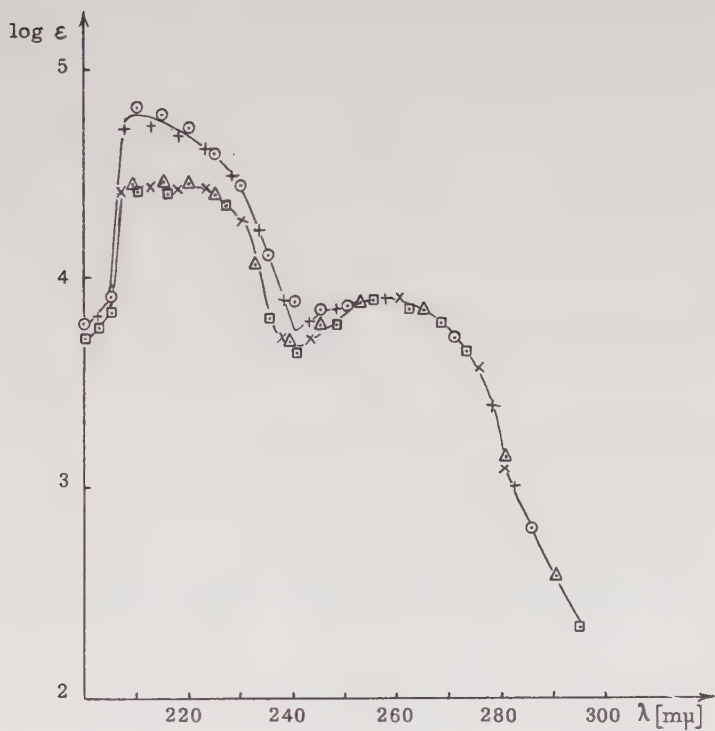


Abbildung 1 a

- x x x Racemisches 3-Phenyl-inden (in Dioxan)
- □ □ Optisch aktives 3-Phenyl-inden (in Dioxan)
- + + + 3-Phenyl-inden in Äthylbromid/Dioxan (1:100)
- Δ Δ Δ 3-Phenyl-inden nach Reaktion mit HClO₄ in Äther (Versuch 25)
- ○ ○ 3-Phenyl-inden nach Reaktion mit HClO₄ in Äthylbromid (Versuch 25)

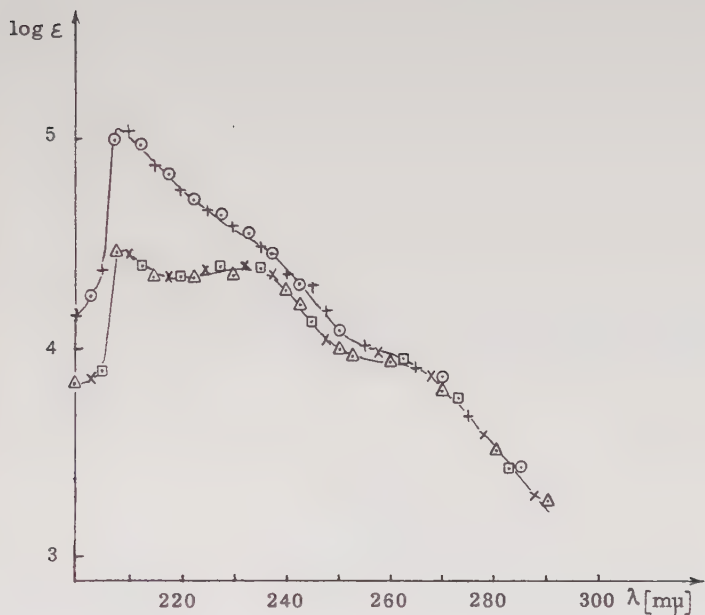
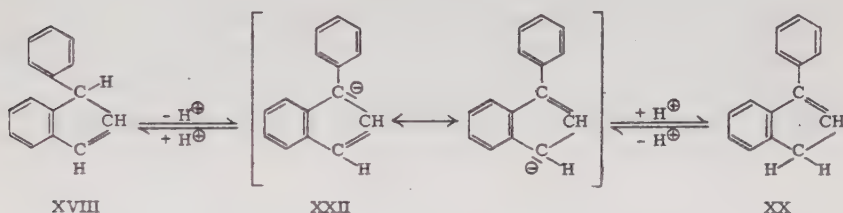


Abbildung 1 b

- x x x 1-Phenyl-inden aus α -Phenyl-indanol (in Dioxan)
- □ □ 1-Phenyl-inden aus 3-Phenyl-inden (in Dioxan)
- + + + 1-Phenyl-inden in Äthylbromid/Dioxan (1:100)
- Δ Δ Δ 1-Phenyl-inden nach Reaktion mit HClO_4 in Äther (Versuch 25)
- ○ ○ 1-Phenyl-inden nach Reaktion mit HClO_4 in Äthylbromid (Versuch 25)

Die Wirksamkeit des basischen Katalysators wird ebenfalls sofort verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der 3ständige Wasserstoff des Indens und seiner Derivate ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt und in Gegenwart von Natriumalkoholat außerordentlich leicht als Proton ablösbar ist. Man muß als Zwischenstufe der Umlagerung ein resonanzstabilisiertes Anion XXII annehmen, aus dem durch Wiederaufnahme eines Protons das isomere Olefin XX entstehen kann:



IV. Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Der Kohlenwasserstoff XVIII konnte synthetisiert und auch in Form des reinen links drehenden Antipoden dargestellt werden.
2. Die erwartete Wanderung der Doppelbindung unter dem Einfluß von Säure blieb wegen der Besetzung des Dreikohlenstoffsystems mit Phenylresten aus.
3. Da auch bei Besetzung dieses Systems mit aliphatischen Resten Komplikationen eintreten, scheint eine Aciditätsmessung stark saurer Verbindungen auf dem Wege der Verfolgung von Doppelbindungswanderungen nicht ohne weiteres möglich zu sein.
4. Die Dreikohlenstoffautomerie innerhalb des in α -Stellung phenylsubstituierten Indensystems konnte weitgehend geklärt werden.

B. Aufbau säurestabiler aliphatischer Diazoverbindungen

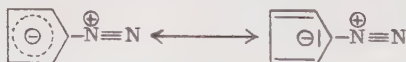
I. Allgemeines

Die Bestimmung der Protonenaktivität starker Säuren mit aliphatischen Diazoverbindungen setzt eine relativ große Säurestabilität dieser Substanzen voraus. Man muß also im Diazomethan die Wasserstoffatome durch solche Gruppen ersetzen, die mittels ihres mesomeren oder induktiven Effektes die Basizität stark herabsetzen. So führt beispielsweise die Substitution durch Carbäthoxylreste zu dem sehr säureunempfindlichen Diazomalonester (Lit. 11). Bei Aciditätsmessungen mit dem Diazomalonester wirkt sich jedoch seine Eigenschaft, auf Grund der basischen Estercarbonylgruppen mit aciden Substanzen Wasserstoffbrücken auszubilden (vgl. S. 1) oder gar zu Oxoniumionen zu reagieren (s.S. 15), besonders störend aus.

Dieses unerwünschte Verhalten des Diazomalonesters ist auch von anderen Diazocarbonylverbindungen zu erwarten. Daher richteten wir im folgenden unser Hauptaugenmerk auf die Synthese säurestabiler Diazomethanderivate, die zu keiner Wasserstoffbrückenbildung mehr befähigt sind, und in deren Molekül das Diazokohlenstoffatom bei der Reaktion mit Säuren das einzige basische Zentrum darstellt.

Eine solche Voraussetzung sahen wir 1. in der Gruppe der Diazocyclopentadiene und 2. auch in der Substanzklasse der Diazosulfonylverbindungen größtenteils verwirklicht.

Zu 1.: Die verminderte Reaktivität des an sich noch ziemlich säurelabilen ^{a)} Diazocyclopentadiens (Lit. 12) beruht auf der Einbeziehung des für die Protonenaddition zur Verfügung stehenden freien Elektronenpaares in die aromatische Resonanz des Cyclopentadienyl-anions:



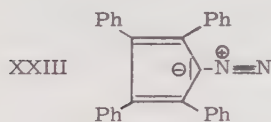
^{a)} Das unsubstituierte Diazocyclopentadien reagiert schon mit Trichloressigsäure in Äthylenchlorid unmeßbar rasch.

Vom Tetraphenyl-diazocyclopentadien (XXIII) und vom Tetrachlor-diazocyclopentadien (XXVI), die beide von uns synthetisiert wurden, kann man eine höhere Säurestabilität gegenüber dem Grundkörper erhoffen, bei XXIII durch die Phenylreste bedingt, bei XXVI als Folge der großen Elektronegativität der Chloratome.

Zu 2.: Als weiterer, für unsere Untersuchungen geeignet scheinender Stoffklasse galt unser Interesse den Diazodisulfonylverbindungen, deren schwach basischer Charakter auf die stark elektronenanziehende Wirkung der Sulfonylgruppen zurückgeführt werden muß. Eine Wasserstoffbrückenbildung wie bei den Carbonylverbindungen hat man bei den analogen Sulfonylverbindungen nicht zu befürchten. Beispielsweise existieren die den Doppelmolekülen der Carbonsäuren entsprechenden dimeren Sulfonsäuremoleküle nicht. Auch scheidet eine Protonenaufnahme am Sulfonylsauerstoff wegen dessen außerordentlich geringer Basizität (Lit. 13) weitgehend aus.

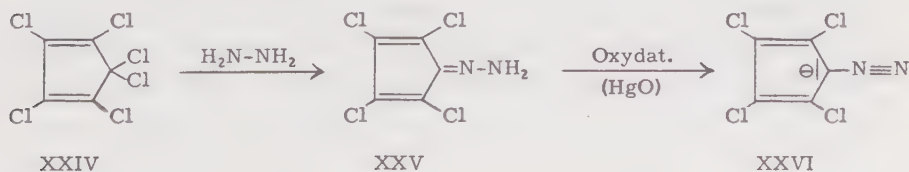
II. Synthetische Versuche

1. Derivate des Diazocyclopentadiens



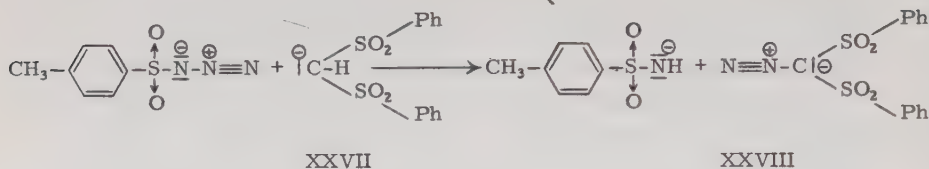
Die Synthese des Tetraphenyl-diazocyclopentadiens (XXIII) gelang in Analogie zum Diazocyclopentadien (Lit. 12) durch Umsetzung von p-Toluolsulfonylazid mit dem Lithiumsalz des 2.3.4.5-Tetraphenyl-cyclopentadiens in Äther.

Die Darstellung des Tetrachlor-diazocyclopentadiens (XXVI) erfolgte im Sinne des angegebenen Schemas durch Überführung des Hexachlor-cyclopentadiens (XXIV) mit Hydrazin in das Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon (XXV), das seinerseits nach H. STAUDINGER (Lit. 14) in 92% Ausbeute zur Diazoverbindung oxydiert werden konnte:

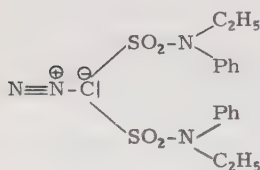


2. Diazosulfonylverbindungen

Die erste derartige von uns dargestellte Substanz war das Bis-phenylsulfonyldiazomethan (XXVIII); die Einwirkung von p-Toluolsulfonylazid auf das Carbanion XXVII war mit dem stark C-H-aciden Disulfon schon in wässrig-alkoholischem Medium durchführbar:



Durch Anwendung des gleichen Reaktionsprinzips auf verschiedene Derivate der Methionsäure hofften wir zu einer größeren Zahl von Diazoverbindungen zu gelangen. Aber schon beim Methionsäure-diphenylester (Lit. 15) und auch beim Methionsäure-o-kresylester (Lit. 15), die beide mit wässrig-alkoholischer Natronlauge in die entsprechenden Natriumsalze überführt werden können,



XXIX

blieb die gewünschte Reaktion aus. Dagegen bereitete die Gewinnung des Diazomethionsäure-bis-äthylanilids (XXIX) aus der Lithiumverbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids in Äther keine Schwierigkeiten.

C. Aciditätsmessungen

I. Allgemeines

Die Brauchbarkeit aliphatischer Diazoverbindungen für Aciditätsmessungen ist an bestimmte Voraussetzungen gebunden. Die Stickstoff-Freisetzung mit Säuren muß quantitativ stattfinden, weil andernfalls eine exakte Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch Nebenreaktionen stark gestört ist. Des weiteren wird eine Geschwindigkeitsabhängigkeit der Stickstoffabspaltung von der Konzentration der Säure wie auch des Diazomethanderivats verlangt.

Die Verwendung eines genügend großen Säureüberschusses sollte dann zu einer pseudomonomolekularen Zerfallsreaktion führen.

Erst wenn die genannten Forderungen erfüllt sind, besteht die Möglichkeit, eine einwandfreie Messung der Protonenaktivität von Säuren auf Grund ihrer unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Diazoverbindungen vorzunehmen.

Nach Entwicklung einer entsprechenden Apparatur (s.S. 36) prüften wir die im vorhergehenden beschriebenen Substanzen auf ihre Eignung für Aciditätsbestimmungen. Es zeigte sich, daß in allen untersuchten Fällen die berechnete Menge an Stickstoff innerhalb der Fehlergrenzen vollständig entbunden wurde. Auch ist der monomolekulare Reaktionsablauf (wie aus Abb. 2 zu ersehen ist) beim Arbeiten mit einem mehr als zehnfachen Säureüberschuß gut verifiziert^{a)}. Die geforderte Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Säurekonzentration wurde mit Ausnahme des Diazomalonesters (vgl. Tab.) immer gefunden. Vermutlich reagiert der Diazomalonester, ähnlich wie die Chinondiazide, unter Addition eines Protons an die basische Estercarbonylgruppe weitgehend zu einem resonanzstabilisierten Kation:



von dem aus der Zerfall nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung erfolgt. Unter diesen Bedingungen kam eine Verwertung des Diazomalonesters im Gegensatz zu den anderen erwähnten Diazoverbindungen für Messungen nicht mehr in Betracht.

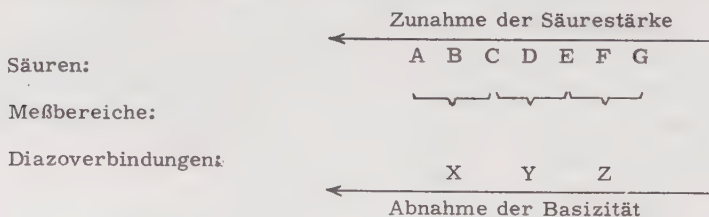
II. Die Basizitätsreihe der Diazoverbindungen

Nachdem die oben diskutierten Voraussetzungen als erfüllt angesehen werden können, sollte in den auf gleiche Konzentration und Temperatur reduzierten Geschwindigkeitskonstanten ein Maß für die Protonenaktivität der verschiedenen Säuren vorliegen; die Ergebnisse sind nicht mit den aus Gleichgewichts-

a) Vgl. Anm. S. 38.

messungen gewonnenen Säurekonstanten in direkte Beziehung zu bringen. Jedoch ist der mit einer einzigen Diazoverbindung vermeßbare Aciditätsbereich nur relativ gering, denn einerseits ist bei großen Reaktionsgeschwindigkeiten (mit Halbwertszeiten unterhalb 5 Minuten) eine genaue Geschwindigkeitsbestimmung infolge Retention des gasförmigen Stickstoffs in dem Lösungsmittel nicht mehr möglich, andererseits erweist sich eine Ausdehnung der Versuchsdauer auf Zeiträume über 8 Tage als unzweckmäßig. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten können somit nicht mehr als 3 Zehnerpotenzen umspannen. Allerdings lassen sich die genannten Grenzen etwas ausdehnen, wenn man mittels Variation der Säurekonzentrationen und der Reaktionstemperatur die Zersetzungsgeschwindigkeiten je nach Erfordernissen vergrößert oder verkleinert.

Um einen großen Aciditätsbereich zu erfassen, ist es also erforderlich, mehrere Diazoverbindungen mit untereinander abgestufter Basizität zur Verfügung zu haben. Wenn sich in einer solchen Reihe von Diazomethanderivaten, die nach dem Grad ihrer Säurestabilität angeordnet sind, jeweils zwei benachbarte Glieder in ihrer unterschiedlichen Reaktivität gegenüber ein und derselben Säure zahlenmäßig vergleichen ließen, dann könnte man eine Aciditätsbeziehung zwischen allen Säuren herstellen, die in den meßbaren Bereich der einzelnen Glieder fallen. Diese Zusammenhänge sollen im folgenden Schema zum Ausdruck gebracht werden:



Deshalb versuchten wir zunächst, die ausgewählten Substanzen zu einer Folge abnehmender Säurestabilität aufzustellen. Für diese Versuche wurde wasserfreie p-Toluolsulfonsäure in Äthylenchlorid benutzt, deren Protonenaktivität durch Zugabe bestimmter Mengen Äther auf die jeweils gewünschte Stufe herabgesetzt werden konnte. So gelang es, für jede Diazoverbindung ein Medium zu schaffen, in dem diese selbst mit gut verfolgbarer Geschwindigkeit, jedoch alle weiteren hinsichtlich der Säurestabilität ihr folgenden

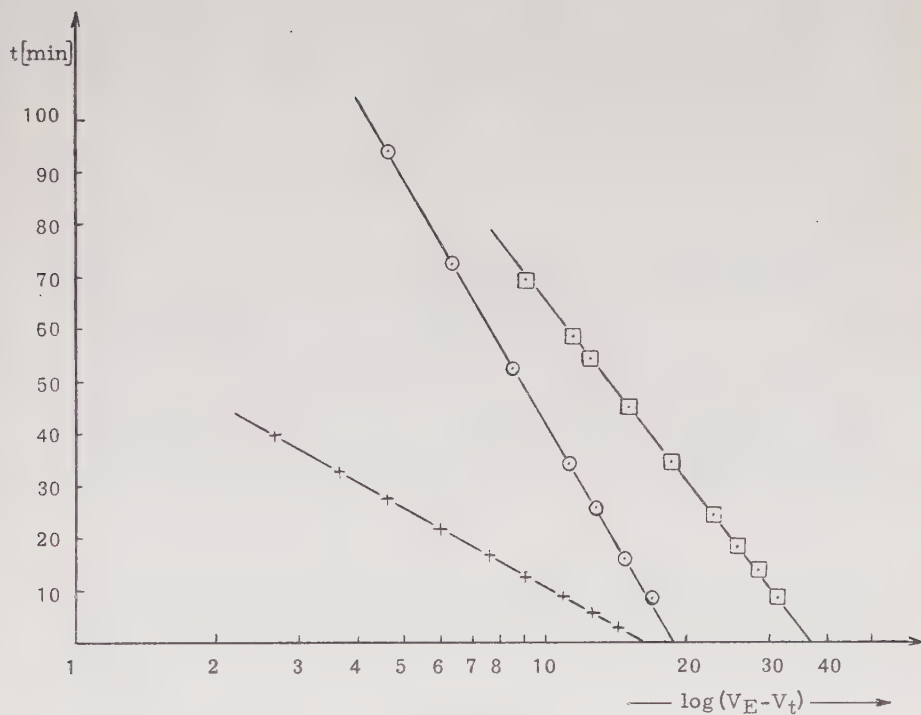
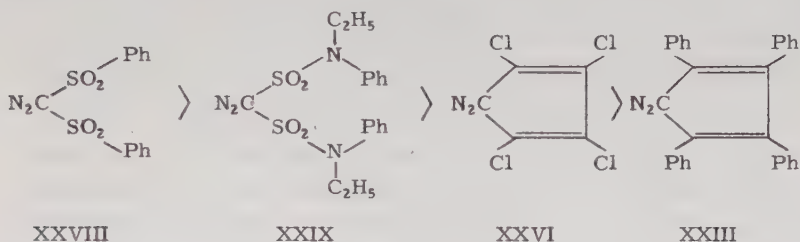


Abbildung 2

Graphische Darstellung der Versuche 7, 12 und 22 (s. Tabelle S. 38) in einem $t/\log V$ -Diagramm. Nähere Erläuterungen vgl. S. 37.

- (7) ○ ○ ○ Bis-phenylsulfonyl-diazomethan und Methylschwefelsäure
 (12) □ □ □ Tetrachlor-diazocyclopentadien und Trifluoressigsäure
 (22) + + + Tetraphenyl-diazocyclopentadien und Pikrinsäure

unmeßbar rasch zersetzt werden. Wie die Zahlen in der Tabelle S. 38 (Versuche 4, 5, 6) zeigen, ergibt sich hierbei die folgende Abstufung der Säurebeständigkeit unserer Diazoverbindungen:



Nur beim Tetraphenyl-diazocyclopentadien (XXIII), dem Endglied der Reihe, ließ sich auch mit größerem Ätherzusatz der zeitliche Verlauf der Stickstoffabspaltung nicht in ein meßbares Gebiet zurückführen.

Die Sonderstellung des Bis-phenylsulfonyl-diazomethans (XXVIII) als säurebeständigste Substanz besitzt eine Parallele in der sehr geringen Basizität des Bisphenylsulfonyl-methylid-anions (XXVII), das in Wasser keine hydrolytische Zersetzung erleidet (vgl. S. 14).

Die zwischen den einzelnen Diazoverbindungen beobachteten Abstufungen müssen ziemlich stark sein, da es mit keiner der eingesetzten Säuren gelang, auch nur den zwischen benachbarten Gliedern bestehenden Basizitätsunterschied durch Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen. Daher ist eine Fortsetzung der Arbeit mit dem Ziel geplant, die Lücken der aufgestellten Reihe möglichst vollständig auszufüllen.

III. Messung von Aciditätsunterschieden starker Säuren

Trotz der erwähnten Unvollkommenheit wurde die Brauchbarkeit der neuen Methode für die Bestimmung der Protonenaktivität stark acider Substanzen in einigen orientierenden Messungen geprüft. Derartige Untersuchungen konnten nur an solchen Säuren durchgeführt werden, die in dem gewählten Reaktionsmedium Äthylenchlorid ausreichend löslich sind. Dies war insbesondere bei den folgenden 7 Säuren der Fall, die hinsichtlich ihrer Stärke in Äthylenchlorid in der aufgezeigten Weise einzuordnen sind:

Chlorsulfonsäure $\Rightarrow$ Methylschwefelsäure $\Rightarrow$ p-Toluolsulfonsäure $\Rightarrow$ Trifluor-essigsäure $\Rightarrow$ Trichloressigsäure $\Rightarrow$ Pikrinsäure $\Rightarrow$ Monochloressigsäure.

Eine quantitative Abstufung der Säurestärke konnten wir innerhalb der Paare Methylschwefelsäure - p-Toluolsulfonsäure (Vers. 6 und 8), Trifluoressigsäure - Trichlor-essigsäure (Vers. 15 und 18) und Pikrinsäure - Monochlor-essigsäure (Vers. 21 und 26) messen. Die aus der Tabelle (s.S. 38) ersichtlichen Geschwindigkeitskonstanten, welche auf eine einheitliche Säurekonzentration reduziert sind, ergeben für das Paar Methylschwefelsäure - p-Toluolsulfonsäure ein Aciditätsverhältnis: $k_{MS}/k_{TS}=83$. Ähnlich errechnet sich der entsprechende Wert für das Paar Trifluoressigsäure - Trichloressigsäure zu 8.4 und für das Paar Pikrinsäure - Monochloressigsäure zu 31. Nur im letzteren Fall ist ein Vergleich mit dem Quotienten der Aciditätskonstanten (= 102) in Wasser möglich.

Die Aciditätsunterschiede zwischen allen anderen benachbarten Gliedern konnten nur qualitativ ermittelt werden, weil in diesem Fall entweder die stärkere der beiden zu vergleichenden Säuren unmeßbar schnell oder die schwächere unmeßbar langsam die Diazokomponente zersetzte. Chlorsulfonsäure reagiert auch mit der schwächst basischen Verbindung, dem Bis-phenyl-sulfonyl-diazomethan noch unmeßbar rasch.

Nach der oben angeführten Reihe bestehen zwischen p-Toluol-sulfonsäure, Trichloressigsäure und Pikrinsäure, deren Säurestärken in Wasser praktisch gleich groß sind, in dem inerten Medium Äthylenchlorid ausgeprägte Aciditätsabstufungen. Besonders auffallend ist die gegenüber der Trichloressigsäure außerordentlich starke Protonenaktivität der p-Toluolsulfonsäure. Auf Grund der Reaktion mit Tetrachlor-diazocyclopentadien läßt sich für die beiden Säuren ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (unter gleichen Bedingungen gemessen) von wenigstens drei Zehnerpotenzen vorhersagen.

Wir erklären diesen Befund mit der Tatsache, daß Sulfonsäuren im Gegensatz zu den Carbonsäuren (vgl. S. 13) keine Wasserstoffbrückenaddukte bilden können, die wahrscheinlich die beobachtete Aciditätsminderung der Trichloressigsäure verursachen. Hiermit im Einklang steht die genutzte Möglichkeit, durch den Zusatz von Äther (als H-Brückenakzeptor) die Protonenaktivität der reinen p-Toluolsulfonsäure stark herabzusetzen. Im Falle der

Pikrinsäure erfolgt die Wasserstoffbrückenbindung innermolekular (H-Brücken-chelat) und kommt deshalb noch stärker als bei der Trichloressigsäure (mit zwischenmolekularen H-Brücken) zum Ausdruck. Das Aciditätsverhältnis von Trichloressigsäure und Pikrinsäure, welches sich aus der Umsetzung mit Tetraphenyldiazocyclopentadien (Vers. 22, 23, 24) ergibt, beträgt mindestens eine Zehnerpotenz. Somit besitzt die Pikrinsäure in Äthylenchlorid eine wenigstens zehntausendmal kleinere Protonenaktivität als die p-Toluolsulfonsäure.

Schließlich scheint ein interessanter Effekt auch beim Zusatz von Äther oder anderen neutralen Sauerstoffverbindungen zu sehr starken Säuren aufzutreten. So genügt eine Zugabe von Äther (Vers. 27) bis zu einem Molverhältnis von 0,5 bzw. von Benzophenon (Vers. 28) bis zu einem solchen von nur 0,4, um die Aktivität der Chlorsulfonsäure auf meßbare Werte mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten von $6.92 \cdot 10^{-3}$ bzw. $3.90 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (d.h. um mindestens zwei Zehnerpotenzen) herabzusetzen. Danach vermögen beispielsweise 20,8 mMol Benzophenon mehr als 45 mMol der starken Säure zu deaktivieren. An die nähere Untersuchung dieses Befunds, für den im Augenblick noch keine Erklärung möglich ist, wird ebenfalls in einer Weiterführung der Arbeit gedacht.

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Es konnten vier relativ säurestabile aliphatische Diazoverbindungen synthetisiert werden.
2. Diese Diazoverbindungen zersetzen sich mit einem hohen Säureüberschuß im Sinne einer Reaktion erster Ordnung ^{a)}, deren Geschwindigkeit von der Säurekonzentration abhängig ist.
3. Erste orientierende Messungen zeigen einige neuartige Effekte, die bei Aciditätsmessungen starker Säuren bisher nicht beobachtet wurden.

a) Vgl. Anm. S. 38.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Versuche zur Aciditätsmessung mit Hilfe der Dreikohlenstofftautomerie

I. Olefinsynthesen

1. Reduktion von Phenyl-chloressigsäurechlorid

Das Phenyl-chloressigsäurechlorid (III) wurde nach der im HOUBEN-WEYL (Lit. 16) angegebenen allgemeinen Arbeitsvorschrift für die ROSENMUND-Reduktion wie folgt hydriert:

Zu einer Lösung von 10.0 g Säurechlorid III in 100 ccm abs. Xylol fügte man 0.70 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator und zwei Tropfen des Chinolin-Schwefel-Katalysatorgifts hinzu. Die Mischung wurde unter Rühren und Einleiten von trockenem Wasserstoff 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration schüttelte man das Reaktionsgemisch mit Natriumbicarbonatlösung und trocknete es über Natriumsulfat. Die fraktionierte Destillation i.Vak. lieferte 1.6 g einer farblosen Flüssigkeit, die bei 72-75°/11 Torr überging. Das Produkt erwies sich auf Grund der BEILSTEIN-Probe als halogenfrei. Eine kleine Menge des Destillats wurde durch Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in das entsprechende Hydrazon übergeführt, welches bei 114-117° schmolz und sich auf Grund einer Mischschmelzprobe mit einem synthetischen Präparat als das 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazon des Phenylacetaldehyds (Schmp. = 117-119°) erwies.

2. 1.3-Diphenyl-pentan-ol-(1) (VIII)

Zu einer Suspension von 1.8 g Lithiumalanat in 60 ccm abs. Äther werden unter Eiskühlung langsam 10.0 g β -Phenyl-valerophenon (Lit. 7) hinzugefügt. Man läßt die Reaktionsmischung 1 Std. bei Zimmertemperatur stehen und arbeitet sie dann durch Zutropfen von wasserhaltigem Äther auf. Zum Schluß werden noch tropfenweise 2 ccm Wasser zugegeben. Man filtriert den Metallhydroxydniederschlag ab und wäscht den Filtrerrückstand gut mit Äther nach. Beim Eindampfen der Ätherlösung bleibt ein farbloses Öl zurück, das i.Vak. bei 163-165°/3 Torr übergeht. Ausbeute 8.8 g = 87% d.Theorie.

$$n_D^{25} = 1.5580$$

$C_{17}H_{20}O$ (240.33)

Ber.: C 85.00 H 8.39

Gef.: C 84.71 H 8.36

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

Ber.: OH 7.1

Gef.: OH 7.2

3. β -Phenyl-valerophenon-oxim (XII)

Eine Lösung von 13.0 g β -Phenyl-valerophenon (Lit. 7) und 5.0 g Hydroxylammonchlorid in 90 ccm Äthanol wird nach Zusatz von 8.0 g Bariumcarbonat 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man saugt den Bariumchloridniederschlag ab und fällt das rohe Oxim durch Vermischen des Filtrats mit der 5fachen Menge Wasser aus. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin fällt die reine Substanz in farblosen Nadeln an, die bei 81-82° schmelzen. Reinausbeute 10.4 g = 75% d. Theorie.

$C_{17}H_{19}NO$ (253.33)

Ber.: N 5.53

Gef.: N 5.61

4. 1.3-Diphenyl-pentyl-amin (XIII)

7.3 g des β -Phenyl-valerophenon-oxims (Versuch 3) werden in 80 ccm Äthanol gelöst und durch rasches Eintragen von 7.5 g Natriumstreifen zum Amin reduziert. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen ist, versetzt man die Mischung mit 500 ccm Wasser. Das abgeschiedene flüssige Amin wird mit Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser geschüttelt. Aus der mit Bariumoxyd getrockneten Ätherlösung fällt beim Einleiten von Salzsäuregas das farblose, kristalline 1.3-Diphenyl-pentylaminhydrochlorid aus. Ausbeute 4.6 g = 58% d. Theorie.

Eine kleine Probe des Salzes wurde in Wasser gelöst, um den Chlorgehalt durch Titration nach VOLHARD zu bestimmen.

$C_{17}H_{22}ClN$ (275.83)

Ber.: Cl 12.85

Gef.: Cl 12.9

5. Desaminierung des 1.3-Diphenyl-pentylamins zum Alkohol VIII

Zu einer Lösung von 2.0 g 1.3-Diphenyl-pentylaminhydrochlorid (Versuch 4) in 50 ccm Wasser fügt man bei Raumtemperatur unter Rühren 1.0 g gepulv. Natriumnitrit hinzu. Es wird 5 Stdn. bei 40-50° gerührt. Anschließend nimmt

man das abgeschiedene braune Öl mit Äther auf. Die mit Pottasche getrocknete Ätherlösung wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Bei 193-195°/13 Torr destilliert das 1.3-Diphenyl-pentanol als blaßgelbe, viskose Flüssigkeit über. Ausbeute 1.3 g = 75% d. Theorie.

$$n_D^{25} = 1.5589$$

C₁₇H₂₀O (240.33)

Ber.: C 85.00 H 8.39

Gef.: C 84.95 H 8.16

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

Ber.: OH 7.1 Gef.: OH 7.3

6. Dehydratisierung von 1.3-Diphenyl-pentan-ol-(1)

a) Xanthogenat-Methode nach TSCHUGAEFF

Man löst 2.4 g des Carbinols VIII (Versuch 2) in 15 ccm wasserfreiem Toluol, fügt 0.42 g klein geschnittenes Kalium hinzu und erhitzt 5 Stdn. unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einem Ölbad auf 90-95°. Nach dem Abkühlen tropft man bei Raumtemperatur langsam 0.70 ccm über Phosphorpentoxyd getr. Schwefelkohlenstoff hinzu. Die so erhaltene Xanthogenatlösung wird nach Zugabe von 0.70 ccm Methyljodid 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert vom ausgefallenen Kaliumjodid ab und entfernt das Toluol durch Abdestillieren unter vermindertem Druck. Der rohe Xanthogensäuremethylester wird ohne weitere Reinigung in einer Destillationsapparatur bei 210° (Ölbadtemperatur) pyrolysiert. Beim Anlegen eines Vakuums von 14 Torr destillieren 1.5 g einer gelben Flüssigkeit ab, die zur Entfernung der schwefelhaltigen Verunreinigungen mit starker Kalilauge geschüttelt wird. Schließlich destilliert man den Kohlenwasserstoff i. Vak. über wasserfreiem Bleiacetat. Dabei geht das 1.3-Diphenyl-penten-(1) (IX) zwischen 141 und 143° (3 Torr) als farbloses Öl über. Reinausbeute 1.1 g = 49% d. Theorie.

$$n_D^{25} = 1.5730$$

C₁₇H₁₈ (222.31)

Ber.: C 91.84 H 8.16

Gef.: C 91.21 H 8.65

b) Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat

In einer Vakuumdestillationsapparatur werden 2.2 g 1.3-Diphenyl-pentan-ol-(1) auf 185° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Dann versetzt man die Substanz mit 180 mg wasserfreiem Kaliumbisulfat und destilliert nach kurzer Zeit das gebildete Dehydratisierungsprodukt im Wasserstrahlvakuum ab. Das bei 175-176°/16 Torr übergehende Rohprodukt (1.6 g) wird ein zweites Mal der Destillation über Kaliumbisulfat (100 mg) unterworfen.

Reinausbeute 1.3 g = 65% d. Theorie.

$$n_D^{25} = 1.5820$$

C₁₇H₁₈ (222.31)

Ber.: C 91.84 H 8.16

Gef.: C 92.31 H 8.28

7. Racemisches γ -Phenyl-indanol (XVII)

9.0 g β -Phenyl-indanon (Lit. 17) werden langsam in eine Suspension von 1.8 g Lithiumalanat in 70 ccm abs. Äther bei 0° eingetragen. Man läßt die Reaktionsmischung 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und arbeitet sie wie in Versuch 2 auf. Der Eindampfrückstand der Ätherlösung (9.0 g) kristallisiert aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln, die bei 92-93° schmelzen. Reinausbeute 7.6 g = 84% d. Theorie.

C₁₅H₁₄O (210.27)

Ber.: C 85.67 H 6.71

Gef.: C 85.49 H 6.78

Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOFF:

Ber.: OH 8.1 Gef.: OH 8.3

8. Racemisches 3-Phenyl-inden (XVIII)

Nach Vorschrift 6 b werden 3.0 g γ -Phenyl-indanol (Versuch 7) mit 220 mg wasserfreiem Kaliumbisulfat dehydratisiert. Das Reaktionsprodukt geht bei 151-153°/10 Torr über und erstarrt in der Vorlage zu farblosen, spießförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 33-35°. Rohausbeute 2.3 g = 84% d. Theorie.

Zur Reinigung für die optischen Messungen wird das Olefin zweimal aus Äthanol umkristallisiert, indem man jeweils die alkoholische Lösung auf -10° abkühlt. Hierbei steigt der Schmelzpunkt auf 35-36° an. Bezüglich des Spektrums vergleiche Abb. 1 a.

$C_{15}H_{12}$ (192.25)

Ber.: C 93.71 H 6.29

Gef.: C 94.01 H 6.36

9. Racemisches β -Phenyl-indanon-oxim (XV)

Die Vorschrift von C.LIEBERMANN (Lit. 18) wurde wie folgt abgeändert:

Eine Lösung von 35.0 g β -Phenyl-indanon (Lit. 17) und 18.0 g Hydroxylammonchlorid in 250 ccm Äthanol wird nach Zugabe von 30 g Bariumcarbonat 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des ausgefallenen Bariumchlorids in der Hitze kristallisiert das β -Phenyl-indanon-oxim in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $141-142^{\circ}$ aus. Ausbeute 29.5 g = 79% d. Theorie.

10. Racemisches γ -Phenyl-indamin (XVI)

42.0 g β -Phenyl-indanon-oxim (Versuch 9) werden ganz analog dem β -Phenyl-valerophenon-oxim (Versuch 4) mit 42 g Natrium in Alkohol reduziert. Das gebildete Amin fällt man aus ätherischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid aus, das farblose, locker verfilzte Nadeln bildet. Ausbeute 34.7 g = 75% d. Theorie.

Chloranalyse nach VOLHARD:

$C_{15}H_{16}ClN$ (245.75)

Ber.: Cl 14.43 Gef.: Cl 14.3

Eine kleine Probe des γ -Phenyl-indamin-hydrochlorids wurde in 10proz. Kalilauge suspendiert und die freigesetzte Base mit Benzoylchlorid acyliert. Durch Umkristallisation aus Äthanol erhielt man die N-Benzoylverbindung in farblosen, weichen Nadeln vom Schmelzpunkt $178-180^{\circ}$.

$C_{22}H_{19}NO$ (313.38)

Ber.: N 4.47 Gef.: N 4.32

11. Desaminierung von γ -Phenyl-indamin

Eine Lösung von 2.5 g γ -Phenyl-indamin-hydrochlorid (Versuch 10) in 75 ccm Wasser wurde bei 70° unter Rühren mit 1.2 g Natriumnitrit versetzt. Man rührte die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden und ließ sie dabei auf Zimmertemperatur abkühlen. Das abgeschiedene braune Öl wurde mit Äther aufgenommen. Bei der Fraktionierung der mit Pottasche getrockneten Ätherlösung i. Vak. ging das γ -Phenyl-indanol (XVII) zwischen 198 und 200° (15 Torr)

als hellbraunes, sirupartiges Produkt über, welches nicht kristallisierte.
Ausbeute 1.5 g = 70% d. Theorie.

$C_{15}H_{14}O$ (210.27)

Ber.: C 85.67 > H 6.71

Gef.: C 85.40 H 6.83

Das Produkt ist offensichtlich nicht mit dem in Versuch 7 gefundenen kristallisierten γ -Phenyl-indanol identisch. Vermutlich liegt eine andere Zusammensetzung des Diastereomerengemisches vor; denn bei der Dehydratisierung mit Kaliumbisulfat nach Vorschrift 8 geht die Substanz in das gleiche 3-Phenyl-inden (XVIII) über wie das kristallisierte γ -Phenyl-indanol.

II. Racematspaltungen

12. Verbesserung der Darstellung von (-)-Mandelsäure-methylester

Eine Mischung von 32.0 g (-)-Mandelsäure (Lit. 19) und 120 ccm abs. Methanol wird nach Zusatz von 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation der Schwefelsäure mit 3.0 g gepulv. Natriumbicarbonat, Absaugen des Natriumsulfats und Abdestillation des überschüssigen Methanols geht der gebildete Ester bei 132-134°/12 Torr als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage erstarrt (Schmelzpunkt = 52-54°). Ausbeute 30.6 g = 87% d. Theorie.

$(\alpha)_D = -140^\circ$ (5proz. Lösung in Methanol)

13. Zur Gewinnung von 1-Menthyl-kohlensäurehydrazid

Für das an sich schon bekannte 1-Menthyl-kohlensäurehydrazid (Lit. 20) wurde folgende neue Darstellungsweise ausgearbeitet:

Zu einer Lösung von 37.3 g Phosgen in 250 ccm abs. Benzol fügt man bei Raumtemperatur 38.0 g 1-Menthol hinzu. Nach eintägigem Stehen wird die Reaktionsmischung der fraktionierten Destillation i. Vak. unterworfen. Der gebildete Chlorameisensäure-1-menthylester geht bei 113-114°/25 Torr als farbloses Öl über. Ausbeute 42.2 g = 79% d. Theorie (bezogen auf 1-Menthol).

In eine Mischung von 9.3 g Formhydrazid, 13 ccm Pyridin und 15 ccm Methanol werden unter Rühren 33 g dieses Chlorameisensäure-1-menthylesters eingetropt. Anschließend versetzt man die Lösung mit 40 ccm konz. Salzsäure.

Nach 24stündigem Stehen werden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches durch Abdestillieren i. Vak. entfernt. Beim Behandeln des Destillationsrückstands mit 100 ccm 2n Natronlauge erhält man das 1-Menthyl-kohlensäurehydrazid als fein-kristalline Substanz (Schmp. = 100-101°). Ausbeute 19.8 g = 61% d. Theorie.

Eine kleine Probe des 1-Menthyl-kohlensäurehydrazids wurde in abs. Äther gelöst und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff als Hydrochlorid ausgefällt. Die Chloranalyse nach VOLHARD ergab:

$C_{11}H_{23}ClN_2O_2$ (250.77) Ber.: Cl 14.15 Gef.: Cl 14.3

14. Versuch zur Spaltung von β -Phenyl-valerophenon in optische Antipoden mit (-)-Mandelsäurehydrazid

Eine Lösung von 3.0 g β -Phenyl-valerophenon, 2.0 g (-)-Mandelsäurehydrazid (Lit. 21) und 0.5 ccm Eisessig in 10 ccm Äthanol wurde 8 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Da sich nach eintägigem Stehen der Mischung noch keine Kristallisation zeigte, brachte man das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 60 ccm Wasser zur Abscheidung. Der nicht kristallisierte Stoff wurde mit Äther aufgenommen. Die mit Pottasche getrocknete Ätherlösung hinterließ beim Eindampfen im Wasserstrahlvakuum eine hellgelbe, harzartige Substanz, die sich in Methylenchlorid, Aceton, Essigester und Benzol gut löste. Jeder Versuch, die Verbindung zur Kristallisation zu bringen, sei es durch tagelanges Stehen der eingeengten Lösungen in diesen Solventien, sei es durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther zu den Lösungen, war erfolglos.

Um sicher zu sein, daß in der nicht kristallisierten Substanz tatsächlich noch ein Derivat des β -Phenylvalerophenons vorlag, wurde dieses in einem gesonderten Versuch durch 5 Minuten langes Stehen einer 5proz. äthanolischen Lösung mit etwas konz. Schwefelsäure regeneriert und durch Wasserzusatz ausgefällt. Der Schmelzpunkt des Ketons betrug nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 55-57°.

15. 1-Menthyl-kohlensäurehydrazon des β -Phenyl-valerophenons

Eine Mischung von 4.6 g 1-Menthyl-kohlensäurehydrazid, 5.2 g β -Phenyl-valerophenon (Molverhältnis 1:1), 0.5 ccm Eisessig und 30 ccm Äthanol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der Lösung kristallisierte beim

Stehen über Nacht das β -Phenyl-valerophenon-1-menthylkohlenensäurehydrazon (XI) in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt $111-112^{\circ}$ aus.

Ausbeute $7.6 \text{ g} = 80\% \text{ d. Theorie.}$

Weder nach zweimaligem Umkristallisieren der Substanz aus Äthanol noch nach derselben Operation aus Essigester trat eine Änderung des Schmelzpunktes und des optischen Drehwertes ein.

$(\alpha)_{\text{D}} = -34^{\circ}$ (5proz. Lösung in Dioxan)

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$ (434.60)	Ber.: C 77.39	H 8.81	N 6.45
	Gef.: C 77.38	H 8.69	N 6.75

Zur Bestätigung der nicht erfolgten Racemattrennung wurden 1.0 g 1-Menthylkohlenensäurehydrazon, die nach dreimaligem verlustreichen Umkristallisieren von 5.0 g Rohsubstanz einen besonders guten Trenneffekt zeigen sollten, in das Keton zurückverwandelt, indem man eine mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure versetzte 20proz. Methanollösung 5 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmte. Man verdünnte die Mischung mit 20 ccm verd. Schwefelsäure und nahm das ausgefallene Produkt mit Äther auf. Beim Eindampfen der mit Calciumchlorid getrockneten Ätherlösung blieben etwa 440 mg rohes β -Phenyl-valerophenon (Schmelzpunkt $= 52-55^{\circ}$) zurück. Nach der Umkristallisation aus Äthanol stieg der Schmelzpunkt des Ketons auf $55-57^{\circ}$ an. Die gereinigte Substanz besaß keine optische Aktivität.

16. β -Phenyl-indanon-1-menthylkohlenensäurehydrazon

Eine Lösung von 1.5 g β -Phenyl-indanon, 1.5 g 1-Menthylkohlenensäurehydrazid und 3 Tropfen Eisessig in 10 ccm Äthanol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte fiel das 1-Menthylkohlenensäurehydrazon in farblosen, weichen Nadeln aus. Ausbeute $2.63 \text{ g} = 92\% \text{ d. Theorie.}$

Die Substanz änderte bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Essigester weder ihren Schmelzpunkt ($= 185-186^{\circ}$) noch ihren spezifischen Drehwert:

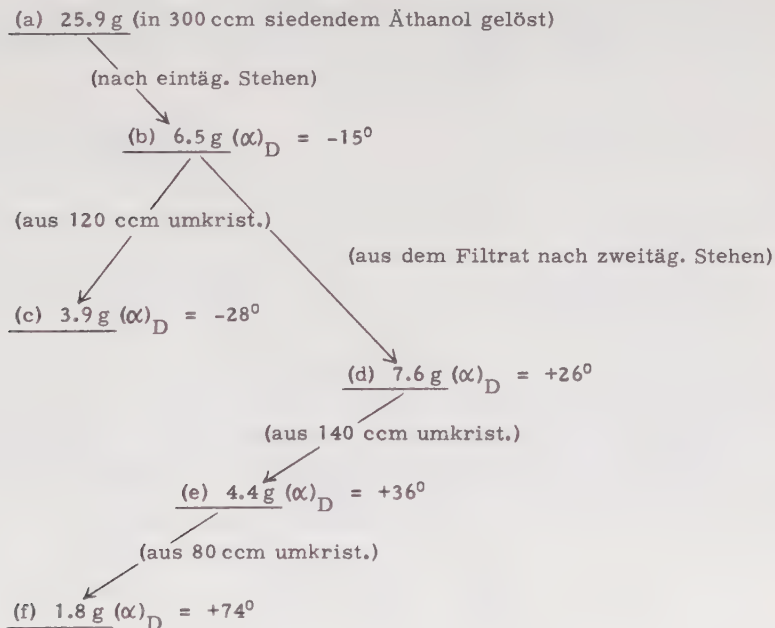
$(\alpha)_{\text{D}} = -65^{\circ}$ (5proz. Lösung in Dioxan)

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ (404.53)	Ber.: C 77.20	H 7.98	N 6.93
	Gef.: C 77.57	H 8.09	N 7.09

Eine Rückgewinnung des Ketons durch Spaltung des 1-Menthyl-kohlensäure-hydrazons mit Säure war im Gegensatz zu Versuch 15 nicht möglich. Zum Beispiel wurde nach einstündigem Kochen einer Lösung von 200 mg Substanz und 0.2 ccm konz. Schwefelsäure in 3 ccm Methanol das Hydrazon unverändert zurückerhalten.

17. Spaltung des γ -Phenyl-indamins in optische Isomere

Nach Zusammengießen einer heißen Lösung von 17.3 g (= 80 mMol) d-Camphersäure in 30 ccm Äthanol und einer solchen von 16.8 g (= 80 mMol) γ -Phenyl-indamin in 25 ccm Äthanol begann das d-campfersaure Salz bereits in der Hitze auszukristallisieren und fiel nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur in einer Ausbeute von 25.9 g (= 76 % d.Th.) an. Dieses Rohprodukt wurde im Sinne des folgenden Schemas aus siedendem Äthanol fraktioniert umkristallisiert. Zur Verfolgung der Trennwirkung setzten wir aus einer kleinen Probe einer jeden Fraktion die Base frei und charakterisierten sie durch ihre spezifische Drehung in 5proz. Eisessiglösung.



Nur die Fraktion (f) mit dem höchsten absoluten Drehwert wurde näher untersucht. Sie zeigte beim weiteren Umkristallisieren keine Drehwertsänderung mehr, war also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit optisch rein. Das beim Schütteln mit verd. Natronlauge freigesetzte Amin war ein Öl, das in Form des Hydrochlorids (0.60 g) gemäß den Vorschriften 11 und 8 über den Alkohol XVII in das 3-Phenyl-inden übergeführt wurde. Das hierbei erhaltene Produkt (ca. 100 mg) schmolz bei 56-58° und erwies sich damit als identisch mit dem nach Versuch 20 gewonnenen Olefin.

Die Versuche wurden wegen der schlechten Ausbeuteverhältnisse zugunsten der in Vorschrift 18 beschriebenen Trennmethode aufgegeben.

18. Gewinnung und Racemattrennung von β -Phenyl-indanon-(-)-mandelsäure-hydrazon

Man erhitzte eine Mischung von 10.0 g β -Phenyl-indanon, 8.0 g (-)-Mandelsäurehydrazid (Molverhältnis 1:1), 2 ccm Eisessig und 40 ccm Äthanol 5 Stdn. am Rückflußkühler. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur waren 14.6 g farbloses (-)-Mandelsäurehydrazon ausgefallen. Die fraktionierte Kristallisation dieses Produkts unter Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel ist in folgendem Schema wiedergegeben:

(a) 14.6 g $\xrightarrow[\text{umkristall.}]{\text{aus 90 ccm}}$

(b) 11.2 g $\xrightarrow[\text{umkristall.}]{\text{aus 90 ccm}}$

Schmp. = 122-128°

Schmp. = 145-155°

(c) 8.7 g $\xrightarrow[\text{umkristall.}]{\text{aus 80 ccm}}$

(d) 5.1 g $\xrightarrow[\text{umkristall.}]{\text{aus 80 ccm}}$ (e) 3.9 g

Schmp. = 158-165°

Schmp. = 177-181°

Schmp. = 182-183°

Der Erfolg der Trennung zeigte sich in der sprunghaften Änderung der Schmelzpunkte zwischen zwei benachbarten Fraktionen. Von der Fraktion (e) ab wurde keine Schmelzpunktserhöhung mehr festgestellt.

C₂₃H₂₀N₂O₂ (356.41)

Ber.: C 77.50 H 5.66 N 7.86

Gef.: C 77.40 H 5.61 N 7.72

19. Optisch aktives β -Phenyl-indanon

Nachdem die Spaltung des in Versuch 18 beschriebenen (-)-Mandelsäurehydrazons zum Keton mit Salzsäure sich als nicht möglich herausgestellt hatte (vermutlich wegen der Bildung des Azins), wurde die Zerlegung mit Brenztraubensäure vorgenommen:

Man erhitzte eine Mischung von 3.9 g der Fraktion (e), 2.0 g Brenztraubensäure und 30 ccm Äthanol 5 Stdn. unter Rückfluß. Beim Eingießen in 200 ccm verd. Sodalösung schied sich ein hellbraunes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 1.9 g rohes β -Phenyl-indanon als viskose Flüssigkeit zurück, die ohne Reinigung weiterverarbeitet wurde.

Zur Charakterisierung führten wir das nicht kristallisierte β -Phenyl-indanon nach Versuch 9 in das Oxim (Schmp. = 175-176°) über, welches sich als außerordentlich stark optisch aktiv erwies.

$(\alpha)_D = +210^\circ$ (1.5proz. Lösung in Dioxan)

$C_{15}H_{13}NO$ (223.26)

Ber.: C 80.70 H 5.87 N 6.27

Gef.: C 80.11 H 5.94 N 6.21

20. (-)-3-Phenyl-inden

Zur Gewinnung des optisch aktiven 3-Phenyl-indens wurden 1.9 g rohes optisch aktives β -Phenyl-indanon (Versuch 19) nach Vorschrift 7 in den Alkohol XVII übergeführt. Dieser (Rohausbeute 1.8 g = 94% d. Theorie) schmolz unscharf zwischen 99 und 103°, vermutlich weil er aus einem Gemisch zweier Diastereomere bestand, und ging bei der Dehydratisierung mit Kaliumbisulfat gemäß Versuch 8 in 1.4 g eines bereits in der Vorlage durchkristallisierenden Öles über. Der Schmelzpunkt des Rohprodukts (nach dem Trocknen auf dem Tonteller) betrug 57-59° (Ausbeute 1.2 g = 73% d. Theorie) und stieg nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol auf 61-62° an.

$(\alpha)_D = -232^\circ$ (5proz. Lösung in Äthanol)

$C_{15}H_{12}$ (192.25)

Ber.: C 93.71 H 6.29

Gef.: C 93.71 H 6.25

III. Isomerisierungsversuche

21. Basenkatalysierte Umlagerung von 3-Phenyl-inden in 1-Phenyl-inden

Man löste etwa 50 mg Natrium in 20 ccm Äthanol auf, fügte 2.2 g 3-Phenyl-inden hinzu und kochte die Mischung 2 Stdn. am Rückflußkühler. Die Lösung wurde anschließend in 150 ccm Wasser gegossen. Dabei schied sich ein rot-braunes Öl ab. Es wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Bei 182-184⁰/19 Torr ging das 1-Phenyl-inden als farblose Flüssigkeit über, die durch Abkühlen auf 0⁰ zur Kristallisation (Schmp. = 21-23⁰) gebracht werden konnte (Rohausbeute 1.6 g = 73% d. Theorie) und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol bei -10⁰ einen Schmelzpunkt von 24-24.5⁰ zeigte.

Die Identifizierung mit dem in Versuch 22 beschriebenen 1-Phenyl-inden geschah durch Mischschmelzprobe (Schmp. = 23.5-24.5⁰) und auf Grund des UV-Spektrums (vergl. Abb. 1 b).

22. Zur Darstellung von 1-Phenyl-inden (XX)

In Analogie zu Versuch 8 destillierte man 2.6 g rohes α -Phenyl-indanol (Lit. 22) über 200 mg Kaliumbisulfat im Vakuum. Das Destillat (Ausbeute 1.9 g = 80% d. Theorie) kristallisiert beim Abkühlen auf 0⁰ durch und schmilzt nach verlustreichem Umkristallisieren aus Äthanol bei 23.5-24.5⁰.

23. Herstellung von Lösungen der Perchlorsäure in organischen Solventien

a) Perchlorsäure in Äther

Eine Lösung von 328 mg (= 1.58 mMol) Silberperchlorat in 21 ccm abs. Äther wird mit einer 1.58 mMol Chlorwasserstoff enthaltenden ätherischen Salzsäure versetzt. Man filtriert das ausgefallene Silberchlorid unter Stickstoff mit einer Glasfritte ab. Der Gehalt an Perchlorsäure im Filtrat (21.2 ccm) beträgt 7.5 mMol/100 ccm Lösung.

b) Perchlorsäure in Äthylbromid

Zu 20 ccm einer 2.01 mMol enthaltenden Lösung von Chlorwasserstoff in Äthylbromid fügt man 400 mg (= 1.93 mMol) Silberperchlorat hinzu, schüttelt die Mischung einige Male gut durch und läßt sie $\frac{1}{2}$ Std. im dunkeln stehen. Der Silberchloridniederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt. Die titrimetrisch ermittelte Säurekonzentration (= 11.2 mMol HClO_4 /100 ccm Lösung) des Filtrats stimmt mit der berechneten (= 11.35 mMol/100 ccm Lösung) gut überein.

24. Einwirkung von Perchlorsäure auf optisch aktives 3-Phenyl-inden

Zu 5 ccm einer 0.113n Perchlorsäurelösung in Äthylbromid (Versuch 23 b) wurden 100 mg links drehendes 3-Phenyl-inden hinzugefügt. Man ließ die Mischung 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und verdünnte sie anschließend mit Dioxan auf 10 ccm. Der in dieser Lösung gemessene spezifische Drehwert des optisch aktiven Olefins betrug: $(\alpha)_D = -212 \pm 5^\circ$.

In einem gesonderten Versuch versetzte man die wie oben bereitete Olefin-Perchlorsäure-Äthylbromidlösung sofort nach dem Eintragen des 3-Phenyl-indens mit dem gleichen Volumen Dioxan und bestimmte anschließend $(\alpha)_D$ zu $-208 \pm 5^\circ$.

Die beiden Messwerte lassen innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit keine Abnahme der optischen Aktivität erkennen.

25. Versuch zur säurekatalysierten Isomerisierung von 1-Phenyl-inden und racemischem 3-Phenyl-inden

Um die Einwirkung von Säure auf 1-Phenyl-inden und 3-Phenyl-inden zu studieren, wurden jeweils 100 mg beider Kohlenwasserstoffe zu 10 ccm der gemäß Versuch 23 hergestellten Lösungen von Perchlorsäure sowohl in Äther als auch in Äthylbromid hinzugefügt. Nach zweitägigem Stehen verdünnte man alle vier Proben mit Dioxan im Verhältnis 1:100 und bestimmte ihre in Abb. 1 wiedergegebenen UV-Absorptionsspektren.

B. Synthese der Diazoverbindungen

1. Tetraphenyl-diazocyclopentadien (XXIII)

Zu einer Lösung von 20 mmol Phenyllithium in 20 ccm Äther werden unter Rühren 5.0 g 2.3.4.5-Tetraphenylcyclopentadien (Lit. 23) hinzugefügt. Nach einstündiger Einwirkung tropft man zu dem entstandenen Tetraphenylcyclopentadienyllithium eine Mischung von 5 ccm Äther und 4.6 g p-Tosylazid hinzu. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere halbe Stunde gerührt und dann zur Verdunstung des Äthers in eine Schale gegossen. Anschließend versetzt man den Eindampfrückstand mit 100 ccm Methanol und saugt das ungelöste Produkt ab. Dieses wird nach dem Trocknen im Wasserstrahlvakuum aus Nitromethan umkristallisiert; Gelbrote Kristalle, die bei 149° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 3.4 g = 64% d. Theorie (bezogen auf den eingesetzten Kohlenwasserstoff).

$C_{29}H_{20}N_2$ (396.47)

Ber.: C 87.85 H 5.09 N 7.07

Gef.: C 87.68 H 5.45 N 7.29

2. Tetrachlor-cyclopentadienon-hydrazon (XXV)

Eine Lösung von 27.0 g Hexachlor-cyclopentadien in 340 ccm Methanol wird mit 35 ccm 80proz. Hydrazinhydrat versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen lassen. Dann verdünnt man die Reaktionsmischung mit 1.5 l Wasser und filtriert das ausgefallene Produkt ab. Dieses wird nach dem Trocknen auf dem Tonteller mit 150 ccm Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung hinterläßt beim Eindampfen im Wasserstrahlvakuum 14.1 g Tetrachlorcyclopentadienon-hydrazon (Ausbeute = 61% d. Theorie) in großen, tiefroten Nadeln, die in der Hitze verkohlen, ohne zu schmelzen.

Für die Stickstoffanalyse wurde eine kleine Menge der Substanz aus Cyclohexan umkristallisiert.

$C_5H_2N_2Cl_4$ (231.92)

Ber.: N 12.08 Gef.: N 12.15

Das Hydrazon erleidet bei Raumtemperatur eine schon nach einigen Tagen eintretende Zersetzung zu einem schwarzbraunen Produkt und wird daher zweckmäßig gleich weiterverarbeitet.

3. Tetrachlor-diazocyclopentadien (XXVI)

Man rührt eine Suspension von 14.0 g Tetrachlorcyclopentadienon-hydrazon (Versuch 2), 30 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g entwässertem Natriumsulfat in 500 ccm Petroläther nach Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Kalilauge 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert. Beim Eindampfen der Petrolätherlösung im Wasserstrahlvakuum fallen 12.8 g (= 92% d. Theorie) reines Tetrachlor-diazocyclopentadien in Form goldgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 105-107° an. Nach Umkristallisation aus Methanol schmilzt die Diazoverbindung bei 108°.

$C_5N_2Cl_4$ (229.91)

Ber.: C 26.12 H 0.00 N 12.18

Gef.: C 26.44 H 0.24 N 12.42

4. Bis-phenylsulfonyl-diazomethan (XXVIII)

10.0 g Bis-phenylsulfonyl-methan (Lit. 24) werden in 80 ccm 60proz. Äthanol suspendiert und mit 2.4 g Natriumäthylat in 20 ccm Äthanol versetzt. Zu der entstandenen Lösung gibt man eine Mischung von 8.0 g p-Tosylazid und 10 ccm Äthanol hinzu. Die kurz darauf einsetzende Auskristallisation des Bis-phenylsulfonyl-diazomethans wird nach einstündiger Reaktionsdauer durch Eingießen von 50 ccm Wasser vervollständigt. Man filtriert das Reaktionsprodukt ab und kristallisiert aus Äthanol um: Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Reinausbeute 6.1 g = 56% d. Theorie.

$C_{13}H_{10}N_2O_4S_2$ (322.35)

Ber.: C 48.43 H 3.13 N 8.69

Gef.: C 48.47 H 3.27 N 9.05

5. Diazomethionsäure-bis-äthylanilid (XXIX)

Zu einer Suspension von 3.0 g Methionsäure-bis-äthylanilid (Lit. 25) in 25 ccm Äther wird unter Rühren eine Lösung von 8.4 mMol Methyllithium in 7.0 ccm Äther, deren Gehalt an metallorganischer Verbindung durch acidimetrische Titration bestimmt worden ist, hinzugetropft. Nach einer Viertelstunde ist das Anilid unter Methan-Entwicklung als Lithiumsalz in Lösung gegangen, und man läßt eine Mischung von 1.7 g p-Tosylazid und 5 ccm Äther einfließen. Wenige Minuten später beginnt die Abscheidung von Tosylamid-lithium. Das Reaktionsgemisch wird zur Vervollständigung der Umsetzung eine Stunde gerührt. Man filtriert das ausgefallene Salz ab und dampft die Ätherlösung bei

Raumtemperatur ein. Der Eindampfdruckstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 1.6 g (= 50 % d. Theorie) Diazomethionsäure-bis-äthylanilid in gelbgrünen Nadeln, die bei 95-96° schmelzen. Bei weiterer Umkristallisation steigt der Schmelzpunkt der Diazoverbindung auf 97° an.

$C_{17}H_{20}N_4O_4S_2$ (408.48)

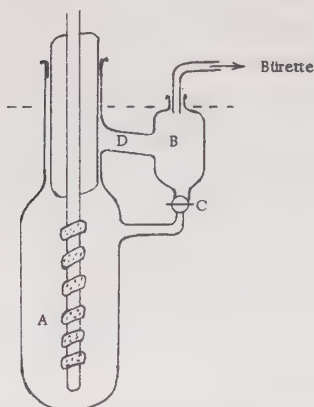
Ber.: C 49.98 H 4.93 N 13.73

Gef.: C 50.10 H 4.93 N 13.66

C. Aciditätsmessungen

1. Beschreibung der Meßapparatur

Die im vorhergehenden erläuterten Aciditätsmessungen durch Zersetzung aliphatischer Diazoverbindungen wurden in folgender von uns entwickelten Apparatur durchgeführt:



Diese Apparatur besteht im wesentlichen aus dem Reaktionsgefäß A, in das von oben ein Schlifführer mit aufgerauhter Glaswendel eingeführt ist. Der seitlich angesetzte Vorratsbehälter B steht über den Hahn C und das Druckausgleichsrohr D mit A in Verbindung. Als Verschluss von B dient ein Gasableitungsrohr mit Schliff, welches an eine Gasbürette angeschlossen ist.

Bei der Durchführung der Messungen werden nacheinander die Lösung der Säure in das Reaktionsgefäß A und die der Diazoverbindung in den Vorratsbehälter B eingefüllt. Dann taucht man die Apparatur bis zu der gestrichelten Linie in ein Flüssigkeitsbad konstanter Temperatur. Die Vereinigung der Reaktionskomponenten geschieht unter guter Rührung durch rasches Öffnen des Hahns C. Das Volumen des entwickelten Stickstoffs wird in der angeschlossenen Gasbürette abgelesen. Das für die Zersetzung der Diazoverbindungen mit Säuren als einziges Lösungsmittel benutzte, Äthylenchlorid (reinst, Merck) wurde durch Trocknen über Calciumchlorid und nachfolgende Destillation gereinigt.

2. Meßergebnisse

Allgemeine Bemerkungen

Die in der Tabelle angeführten Molzahlen ergeben bei der Division durch das stets gleiche Volumen der Reaktionsflüssigkeit von 60 ccm die Konzentrationen der Reaktionskomponenten. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 erfolgte auf graphischem Wege. Zu diesem Zweck wurde die Reaktionszeit t gegen die Differenz von dem nach vollendeter Reaktion abgelesenen Stickstoffendvolumen V_E und der zur Zeit t entwickelten Stickstoffmenge V_t , also $V_E - V_t$, in ein $t/\log V$ -Diagramm (s. Abb. 2) eingetragen. Aus dem Steigungsmaß der auf diese Weise gewonnenen Geraden $\Delta \log V / \Delta t$ erhält man nach Multiplikation mit dem Umrechnungsfaktor für den natürlichen Logarithmus die eigentlichen Geschwindigkeitskonstanten. Die Reproduzierbarkeit der Messungen kommt in den angegebenen Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdruck.

Tabelle der Meßwerte

Vers.-Nr.	mMol Diazoverbindung	mMol Säure	Rk.-Tp. (°C)	gemess. bis % Umsatz	K ₁ (min ⁻¹)
1	1.08 (DM)	17.6 (CS)	8.5°	79	1.38·10 ⁻² ± 3%
2	1.08 (DM)	12.7 (CS)	8.5°	79	1.45·10 ⁻² ± 3%
3	1.08 (DM)	10.4 (CS)	8.5°	84	1.50·10 ⁻² ± 3%
4	0.87 (XXVI)	19.1 (TS) → 24.4 (Ä)	20.5°	75	3.02·10 ⁻² ± 4%
5	0.565 (XXIX)	18.8 (TS) → 6.8 (Ä)	20.5°	80	4.43·10 ⁻² ± 5%
6	0.715 (XXVIII)	35.0 (TS)	17.5°	68	8.10·10 ⁻² ± 4%
7	0.715 (XXVIII)	59.0 (MS)	17.5°	74	1.52·10 ⁻² ± 3%
8	0.715 (XXVIII)	35.0 (MS)	17.5°	--	6.72·10 ⁻³ ± 3%
9	0.715 (XXVIII)	34.4 (MS)	17.5°	69	6.49·10 ⁻³ ± 3%
10	0.715 (XXVIII)	21.6 (MS)	17.5°	41	2.61·10 ⁻³ ± 3%
11	1.30 (XXVI)	43.2 (TFE)	20°	85	3.48·10 ⁻² ± 4%
12	1.30 (XXVI)	30.0 (TFE)	20°	72	2.05·10 ⁻² ± 4%
13	1.30 (XXVI)	22.0 (TFE)	20°	71	1.02·10 ⁻² ± 4%
14	1.30 (XXVI)	15.1 (TFE)	20°	54	3.91·10 ⁻³ ± 4%
15	0.87 (XXVI)	20.5 (TFE)	17°	53	6.73·10 ⁻³ ± 4%
16	1.30 (XXVI)	24.5 (TCE)	17°	45	1.15·10 ⁻³ ± 4%
17	1.30 (XXVI)	21.4 (TCE)	17°	40	8.78·10 ⁻⁴ ± 4%
18	1.30 (XXVI)	20.5 (TCE)	17°	--	8.03·10 ⁻⁴ ± 4%
19	1.30 (XXVI)	15.4 (TCE)	17°	53	4.20·10 ⁻⁴ ± 4%
20	1.30 (XXVI)	10.6 (TCE)	17°	46	8.55·10 ⁻⁵ ± 4%
21	0.63 (XXIII)	22.8 (PS)	22°	--	9.2 · 10 ⁻² ± 4%
22	0.63 (XXIII)	11.0 (PS)	22°	83	4.58·10 ⁻² ± 4%
23	0.63 (XXIII)	8.75 (PS)	22°	81	3.35·10 ⁻² ± 4%
24	0.63 (XXIII)	6.55 (PS)	22°	79	2.55·10 ⁻² ± 4%
25	0.63 (XXIII)	43.0 (MCE)	22°	60	8.33·10 ⁻³ ± 4%
26	0.63 (XXIII)	22.8 (MCE)	22°	51	3.01·10 ⁻³ ± 4%
27	0.715 (XXVIII)	58.5 (CS) → 29.0 (Ä)	0.5°	75	6.92·10 ⁻³ ± 3%
28	0.715 (XXVIII)	51.5 (CS) → 20.8 (B)	0.5°	73	3.90·10 ⁻³ ± 3%

Erklärung der Abkürzungen:

Ä = Diäthyläther
B = Benzophenon
CS = Chlorsulfonsäure

PS = Pikrinsäure
DM = Diazomalonester
MCE = Monochloressigsäure
MS = Methylschwefelsäure

TCE = Trichloressigsäure
TFE = Trifluoressigsäure
TS = p-Toluolsulfonsäure

^{b)} Die Zersetzung des Diazomethionsäure-bis-äthylanilids erfolgt auch bei großem Säureüberschuß nicht streng nach dem Gesetz erster Ordnung. Die angegebene Geschwindigkeitskonstante ist aus dem Steigungsmaß der Kurve (t/log V - Diagramm) für t = 0 berechnet.

^{b)} Der Wert für die Geschwindigkeitskonstante ist extrapoliert.

LITERATURVERZEICHNIS

- | | |
|----------------------|---|
| 1) L.P. HAMMETT | Chem.Reviews <u>16</u> , 67 (1935) |
| 2) A. HANTZSCH | Z.physik.Chem. <u>125</u> , 262 (1927) |
| 3) J.N. BRÖNSTED | J.Amer.chem.Soc. <u>53</u> , 2478 (1931) |
| 4) J.F. NORRIS | J.Amer.chem.Soc. <u>57</u> , 187 (1935) |
| 5) R. GLASER | Dissertation, Uni München (1957) |
| 6) P. WALDEN | Ber.dtsch.chem.Ges. <u>28</u> , 1296 (1895) |
| 7) M. ALBESCO | Ann.Chimie <u>18</u> , 225 (1922) |
| 8) C.E.BOORD | J.Amer.chem.Soc. <u>55</u> , 4934 (1933) |
| 9) C.E.BOORD | J.Amer.chem.Soc. <u>71</u> , 174 (1949) |
| 10) C.S. RONDESTVEDT | J.Amer.chem.Soc. <u>73</u> , 4509 (1951) |
| 11) H. STAUDINGER | Ber.dtsch.chem.Ges. <u>49</u> , 1913 (1916) |
| 12) W.v.E. DOERING | J.Amer.chem.Soc. <u>75</u> , 5955 (1953) |
| 13) R.J.GILLESPIE | J.chem.Soc. (London) 2542 (1950) |
| 14) H. STAUDINGER | Ber.dtsch.chem.Ges. <u>44</u> , 2197 (1911) |
| 15) G. SCHROETER | Liebigs Ann.Chem. <u>418</u> , 203 (1919) |
| 16) HOUBEN-WEYL | Meth.d.org.Chem. <u>7/1</u> , 285 |
| 17) E.P. KOHLER | Amer.chem.J. <u>31</u> , 649 (1904) |
| 18) C. LIEBERMANN | Ber.dtsch.chem.Ges. <u>25</u> , 2128 (1892) |
| 19) HOUBEN-WEYL | Meth.d.org.Chem. <u>4/2</u> , 522 |
| 20) R.B. WOODWARD | J.Amer.chem.Soc. <u>63</u> , 122 (1941) |
| 21) A. MCKENZIE | J.chem.Soc. (London) 649 (1941) |
| 22) J.v. BRAUN | Ber.dtsch.chem.Ges. <u>50</u> , 1661 (1917) |
| 23) J. WISLICENUS | Liebigs Ann.Chem. <u>302</u> , 223 (1898) |
| 24) E.P. KOHLER | J.Amer.chem.Soc. <u>57</u> , 223 (1935) |
| 25) G. SCHROETER | Liebigs Ann.Chem. <u>418</u> , 220 (1919) |

Lebenslauf

Am 2. Januar 1933 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Kaspar Bott und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Zinke, in Gladbeck i. Westf. geboren.

Nach Besuch der Volksschule und des Neusprachlichen Gymnasiums in Gladbeck legte ich dort im Februar 1953 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Sommer-Semester 1953 studierte ich zunächst an der Universität Münster und bestand an der gleichen Hochschule im Juli 1956 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Anschließend setzte ich mein Studium an der Technischen Hochschule und an der Universität München fort und legte hier im Dezember 1958 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Seit Januar 1959 war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

